Fe-Cr 合金界面氦掺杂的第一性原理研究

连相宇 [1,2]

1（安徽省核工业勘查技术总院，芜湖，241000）

2（安徽省地矿局放射性资源与环境工程研究中心，芜湖，241000）

摘要　Fe-Cr 合金作为聚变反应堆候选材料中低活化铁素体钢（马氏体钢）的主体成分，在实际工况下，聚变反应产生的氦会进入材料中，产生微观缺陷，从而引起辐照损伤，影响材料的抗辐照能力及其他物理化学性能。本文通过第一性原理计算，模拟得出反应堆主体材料 Fe-Cr 合金的界面，并在不同的间隙位置和替代位置掺杂 He 原子，结构优化后计算形成能，得出 He 原子在不同位置的稳定性。与此同时，通过对体积的计算得出 He 在靠近界面的 Fe 八面体间隙位时会引起较大的晶格畸变，这是 He、Fe、Cr 三种原子在特定位置相互杂化影响的结果。

关键词　Fe-Cr 合金　第一性原理　氦掺杂　界面

First principles study on helium doping at the interface of Fe Cr alloy

LIAN Xiang-Yu[1,2]

1(Anhui Nuclear Exploration Technology Central Institute，Wuhu，241000，Anhui)

2(Radioactive Resources and Environmental Engineering Research Center of Anhui Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources，Wuhu，241000，Anhui)

Abstract： As the main component of low-activation ferrite/martensite steel in candidate materials for fusion reactor, Fe-Cr alloy will enter the material and produce micro-defects under actual working conditions, which will cause radiation damage and affect the radiation resistance and other physical and chemical properties of the material. In this paper, the interface of Fe-Cr alloy, which is the main material of reactor, is simulated by first-principles calculation. He atoms are doped in different gap positions and substitution positions. The formation energy is calculated after structural optimization, and the stability of He atoms in different positions is obtained. At the same time, the calculation of volume shows that the lattice aberration of He at the interstitial position of Fe octahedron near the interface is caused by the hybridization of He, Fe and Cr atoms at specific positions.

Keywords: Fe-Cr Alloy; First Principle; Helium doping; Interface;

随着社会的发展和人类的不断进步，能源短缺问题正逐步受到重视，核能因此成为了一种新的重要能源。随着反应堆的建立和及更新换代，核反应堆材料的研究也变得日益重要。Fe-Cr 合金作为聚变反应堆候选材料中低活化铁素体/马氏体钢的主体成分，长期以来受到广大学者的关注与研究[1]。国内外低活化铁素体/马氏体钢的主要成分如表 1 所示。在实际工作条件下，材料在高能中子的辐照下会产生大量的微观缺陷，其中包括间隙型，空位型[2]，

位错[3]等，微观缺陷及其引起的辐照损伤会对材料的物理化学性能产生重要的影响。因此，本文选择 Fe-Cr 合金为研究材料。

表 1 国内外低活化铁素体/马氏体钢的主要成分[4-9]

Tab. 1 Main components of low activated ferrite / martensitic steel all around the world[4-9]

国家	型号	主要合金元素	微量合金元素
欧洲	EUROFER97	Fe（基体）,9Cr	W，V，Ta
美国	9Cr2WVTa	Fe（基体）,9Cr	2W，V，Ta
日本	F82H	Fe（基体）,7.5Cr	2W，V，Ta
日美联合	JLF-1	Fe（基体）,9Cr	2W，V，Ta
日美联合	JLF-2	Fe（基体）,9Cr	2W，V，Ta
日美联合	JLF-3	Fe（基体）,7Cr	2W，V，Ta
中国	CLAM	Fe（基体）,9Cr	1.5W，V，Ta
中国	CLF-1	Fe（基体）,8Cr	1.5W，M，V，Ta
中国	SCRAM	Fe（基体）,9Cr	2W，V，Ni，Ti

近几年来，基于 Fe-Cr 合金中的空位，位错以及 Cr 析出相，大量的不同尺度的研究一直在进行中，有文献表明，相邻位置的 Cr 原子相互吸引，而 Fe-Cr 合金中 Cr 原子与空位的相互作用是较弱的[10]。与此同时，与别的相关元素，（如 Mn）相比，Fe 中添加的 Cr 原子会有效的禁止空洞和位错环的扩张[11-13]。在空冷淬火的 Fe-Cr 样品中，当退火温度上升至 773 K 时，少量的位错开始消失，同时，Cr 原子在 900 K 时发生聚集，在 1073 K 时析出物溶解[14]。在这些研究基础上，通过离子注入以及电化学充入等方式，同时展开了大量的 Fe-Cr 模型钢中氦行为的研究[15-19]。实际应用中，核反应产生的 He 原子容易进入材料而形成非本征缺陷。两个及以上的 He 原子与气泡结合形成氦泡，接下来周围的空位以及很容易迁移的氦原子会聚集在氦泡上，即氦泡的长大。而对于材料内部的气泡，一种情况是辐照下残留的气体与贫原子区和过饱和空位浓度之间的相互作用，另一种情况是嬗变产物与气泡相结合。并且在辐照下，材料中很容易产生 Frenkel 缺陷对。如果气泡增大，即较多的空位进入气泡，就意味着与之对应的间隙位 He 原子进入位错和位错环，从而引起晶格畸变，导致材料的肿胀。大量 He 的扩散是氦泡成核和生长所必须的，单个 He 原子易于迁移并且与空位和其他 He 原子聚集形成 He-V（空位）团簇，同时 He-空位团簇与其他的 He 原子，He 团簇，空位以及 He-空位团簇结合，最终产生纳米尺寸的氦泡。

通过基于密度泛函理论的第一性原理计算，可以高精度的计算得出 He 原子在 Fe-Cr 界面不同位置的稳定性，从理论上可以得出 He 对 Fe-Cr 界面晶格参数的影响，为界面处氦迁移行为的研究提供理论基础。

1. 计算方法

第一性原理是一种不采用任何经验参数，仅根据粒子与粒子间的相互作用原理，通过量子力学求解薛定谔方程，计算材料各方面性质的方法。也就是说，只要计算资源足够，设置的收敛条件够高，理论上能精确的计算出材料的各种物理化学相关性质。广义的第一性原理可分为基于密度泛函理论的计算和从头计算，其中从头计算是以 Hartree-Fock 的自洽场计算为基础的。

目前，第一性原理计算中，最常用的软件就是维也纳从头计算模拟包（VASP）[20]，输入文件包括：INCAR，POSCAR，POTCAR 和 KPOINTS。其中 KPOINTS 决定了计算过程中布里渊区 K 点的选择，即网格的选择。POTCAR 是材料计算中所选用的赝势，不同的材料需要根据其材料结构的特点，选用不同的赝势进行计算。POSCAR 决定了原子的晶格参数，体积大小及其坐标。INCAR 则是 VASP 软件中的控制文件，也就是所谓的程序执行者，不同参数的设置决定了计算的收敛条件，选取的模型方法，以及计算后的输入文件及内容等。

2. 结构优化

首先，间隙位置包括四面体间隙位和八面体间隙位。无论是单晶Fe还是单晶Cr，其原子结构都属于在体心立方结构（bcc）。bcc晶体中，四面体间隙位的空间体积大小大于八面体间隙位，因此一般情况下，间隙原子应首先占据四面体间隙位。然而，体心立方结构中的八面体间隙位具有不对称性，如果八面体间隙位被间隙原子占据，只会引起距离间隙中心位最近（a/2）的两个原子明显的偏离平衡位置，间隙原子周围剩下的四个原子则并不会发生明显偏移，因此不同体心立方结构金属中的间隙原子占据的位置是不一样的。本论文基于第一性原理，通过VASP软件，对He原子和空位在Fe-Cr合金界面不同位置处的结构进行优化，其中计算模型为2×2×4的Fe-Cr超晶胞，计算过程采用交换关联泛函理论（GGA）和缀加平面波方法（PAW）[21,22]。根据实验前的调试，K点选择Monhkorst-Pack方法，结构优化时设置为6×6×4。为了确保晶格参数及其形状大小更符合实际情况，在计算之前，晶胞形状和各原子的位置得到完全的优化，其中ISIF设置为3，平面波截断能（ENCUT）设置为400 eV，收敛条件设置为每个原子所受到的力小于0.001 eV，优化后得到合理的原子排布结构和晶格参数，并在此基础上进行静态计算，计算过程中之前的部分参数不变，设置IBRION=-1，得出较精确的原子分布模型，如图1所示。

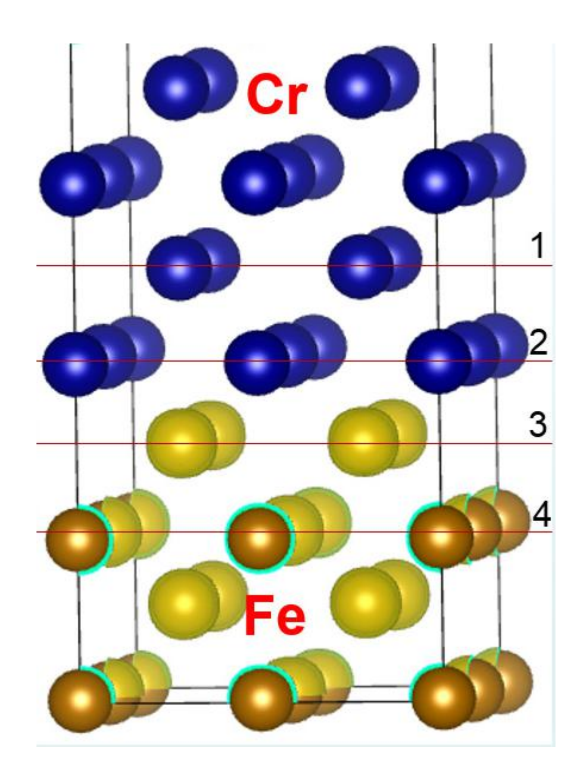


图 1 Fe-Cr 合金界面的原子模型（1,2,3,4 分别代表平行于 xoy 平面的切面，黄色代表 Fe 原子，蓝色代表 Cr 原子）

Fig. 1 Atomic model of Fe-Cr alloy interface（1, 2, 3, 4 represent the sections parallel to the xoy plane, respectively, yellow represents the Fe atom and blue represents the Cr atom.）

图中，蓝色代表 Cr 原子，黄色代表 Fe 原子，切线 1、2、3 和 4 分别表示 He 原子所在的平面。另外，T（Tetrahedron）表示 He 原子位于四面体间隙位，O（Octahedron）表示 He 原子位于八面体间隙位、S（Supersede）表示 He 原子位于替代位，为了进行对比，另加入空位：V（Vacancy）表示空位在替代位（图中某个 Fe 或 Cr 原子消失，其原所在的位置没有任何原子）。比如：T3 就表示 He 原子位于 3 号切面上，并处于由一个 Cr 原子和三个 Fe 原子所构成的四面体的中心。在结构优化的基础上，分别把 He 原子添加到以上位置处，再对其进行结构优化，优化参数与之前相同，结构优化完成后进行静态计算。为了得出 He 原子在各个不同位置处的稳定性，并利用以下公式计算其形成能[23]：

$$E_{Formation} = E_{Fe、Cr、He} - E_{Fe、Cr} - E_{He} \tag{1}$$

$$E_{Formation} = E_{Fe、Cr、He} - E_{Fe、Cr} - E_{He} + E_{single\ Fe/Cr} \tag{2}$$

其中，$E_{Fe、Cr、He}$ 表示掺杂有 He 原子的 Fe-Cr 界面体系的总能量，$E_{Fe、Cr}$ 表示 Fe-Cr 界面体系的总能量，E_{He} 表示单个 He 原子在一个很大空间内的总能量[24]。$E_{singleFe/Cr}$ 表示被替代的单个 Fe 或 Cr 原子的静止能量。在经过相关计算过后，得出来的 He 在 Fe-Cr 界面各

个位置的形成能如图 2 所示。

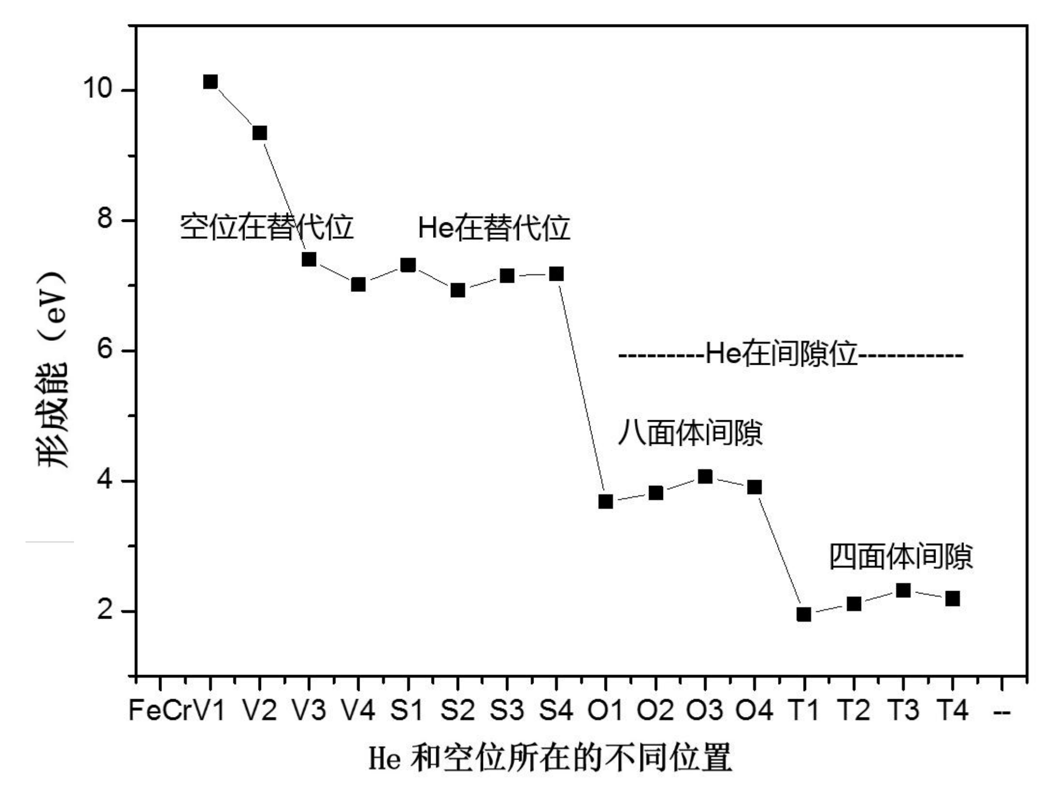


图 2 He 和空位在 Fe-Cr 合金界面不同位置处的形成能

Fig. 2 Formation Energy of He and Vacancies at Diffe rent Positions of Fe-Cr Alloy Interface

3. 形成能

从图中 V1，V2，V3 及 V4 的形成能可以得出，当 Fe-Cr 界面中少了一个原子，导致单空位产生时，其结构是不稳定的。相比于 Cr 原子处出现空位，空位更倾向于在远离界面的 Fe 原子位置形成（V4 位置表示远离界面的 Fe 原子位置，其形成能相对最小，稳定性也相对最高）。换句话来讲，当 Fe-Cr 合金中出现单空位时，单空位更倾向于在远离界面的 Fe 原子位置处形成，即四周都是 Fe 原子的位置。这为接下来研究 Fe 基合金核反应堆材料中空位的形成位置，提供了理论依据。

根据图中 He 原子在不同位置（S1，S2，S3，S4，O1，O2，O3，O4，T1，T2，T3，T4）的形成能可以得出，He 在四面体间隙位最稳定，其次是 He 在八面体间隙位，He 在替代位相对最不稳定。在这之中，T1 位置的形成能最低，S1 位置的形成能最高，可以得出，当一个 He 原子进入 Fe-Cr 界面处时，会首先倾向位于远离界面的 Cr 四面体间隙位中，多个 He 原子进入后会对其他的四面体间隙位进行填充，直至靠近界面的 Fe 四面体间隙位都填满后，才会进入八面体间隙位中，一直到八面体间隙位也填满，过多的 He 原子就会开始替代原有的 Cr 原子与 Fe 原子，取代他们的位置，形成氦泡或氦空位复合体，对

核反应堆材料的抗辐照能力等产生较大影响。而被取代的 Cr 原子与 Fe 原子，由于脱离了原有的晶格位置，会因为较大的原子半径，对原有晶格参数产生较大影响，在材料中形成微观缺陷，如空位、空位团、位错、位错环等，进一步影响材料的物理化学性质。

4. 体积变化

为了更直观的得出 He 在 Fe-Cr 界面不同位置的影响，第一性原理计算得出 He 和空位在 Fe-Cr 界面不同位置处的体积如图 3 所示。

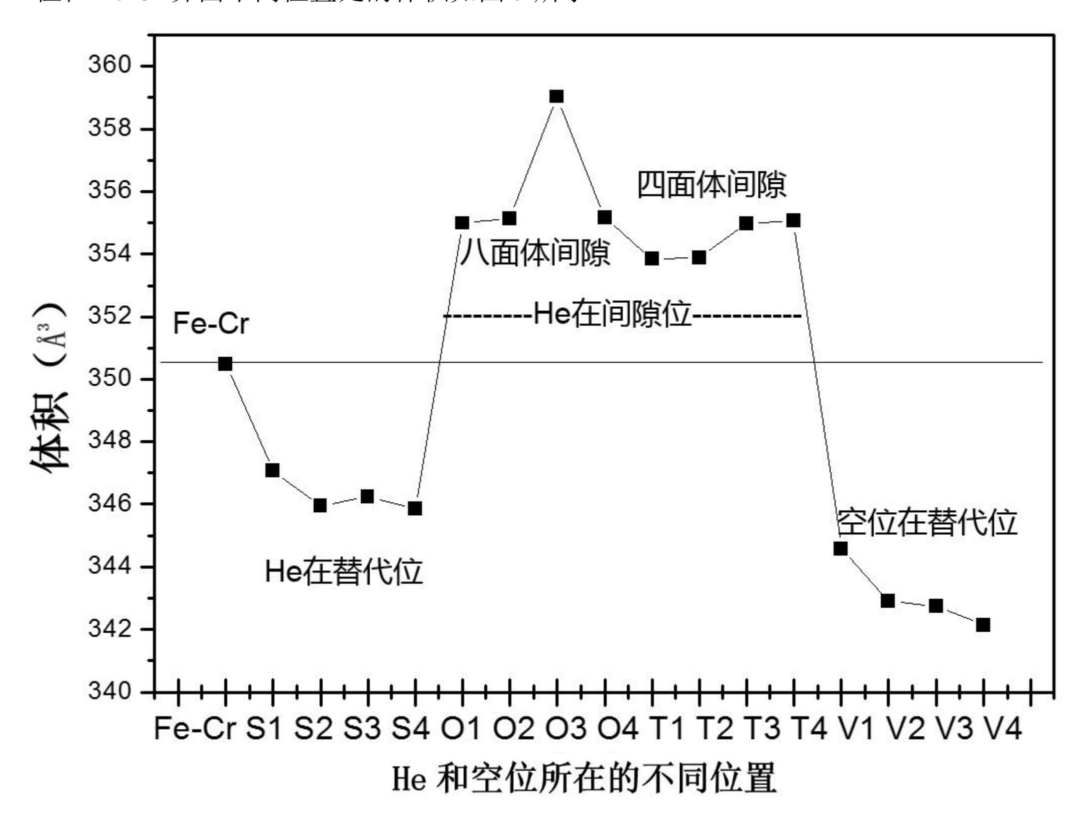


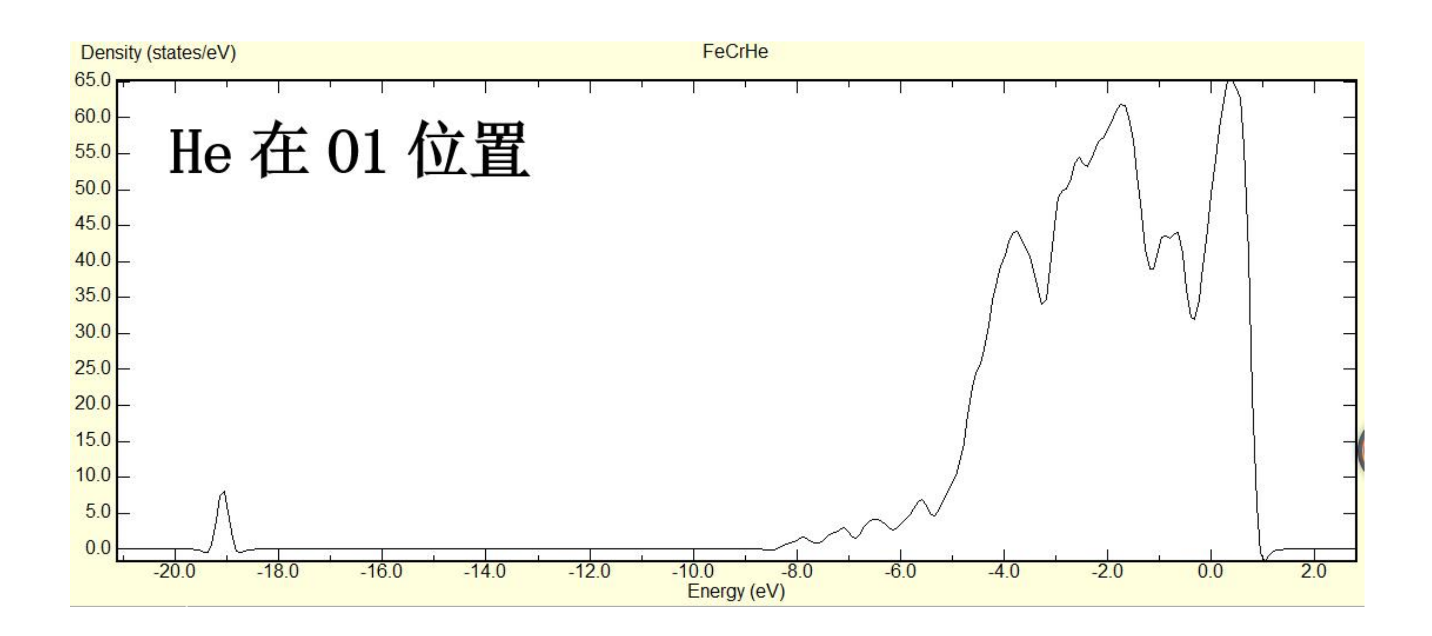
图 3 He 和空位在 Fe-Cr 合金界面不同位置处的体积

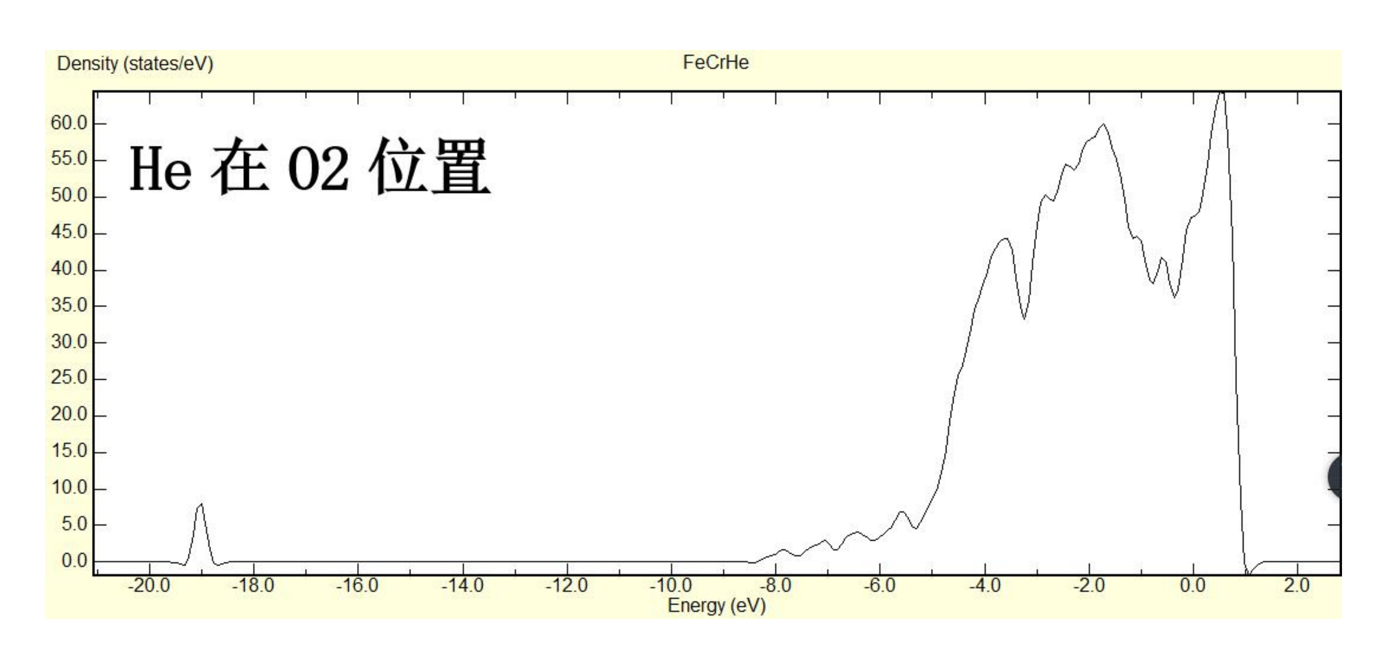
Fig. 3 Volume of He and Vacancies at Different Positions of Fe-Cr Alloy Interface

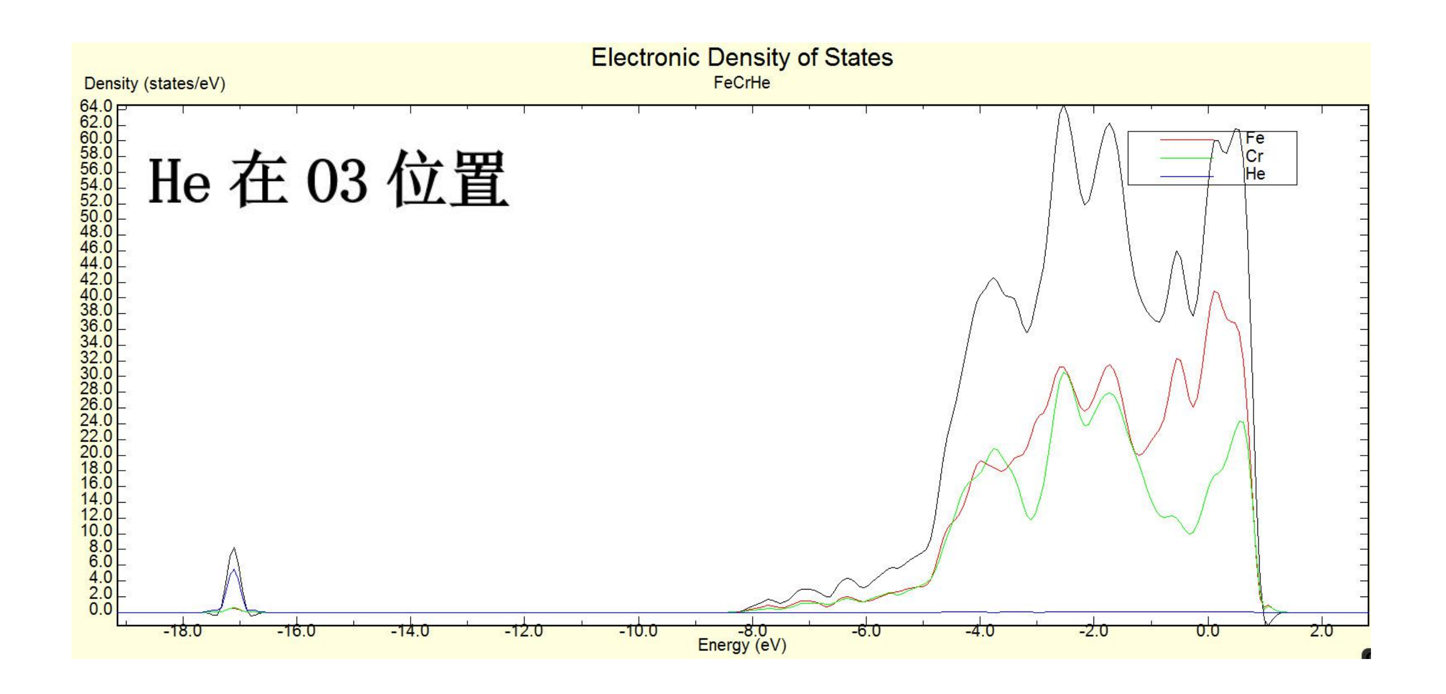
显而易见，相比于没有任何缺陷的 Fe-Cr 合金界面，无论是 He 在替代位还是空位在替代位，都会使得 Fe-Cr 界面的体积相对减小，且单空位的出现，更会明显降低 Fe-Cr 界面的体积。当 He 原子出现在间隙位时，不论是四面体间隙位还是八面体间隙位，都会明显的增加 Fe-Cr 界面的体积。值得注意的是，当 He 原子出现在 Fe-Cr 界面的不同位置时（O1，O2，O3，O4，T1，T2，T3，T4），T3 位置的体积比其他位置的体积都大，且体积的变化近乎是别的位置的两倍。这一计算结果表明，当 He 原子位于靠近界面的 Fe 八面体间隙位时，会引起整个界面出现较大的晶格畸变，这种畸变会一定程度上改变材料的形状，从而影响材料的物理化学性质。

5. **态密度**

针对于这一位置的特殊现象，我们继续对 He 在此位置的结构模型进行了多次精度更高的优化，其优化结果都在 358.9Å^3—359.2Å^{3}之间(1Å=10^{-10}m)。与此同时，使用 p4vasp 软件得出了它的态密度图以及包含不同电子轨道的分波态密度图，并与其他八面体间隙位（01,02,04）的电子态密度图进行了比较。







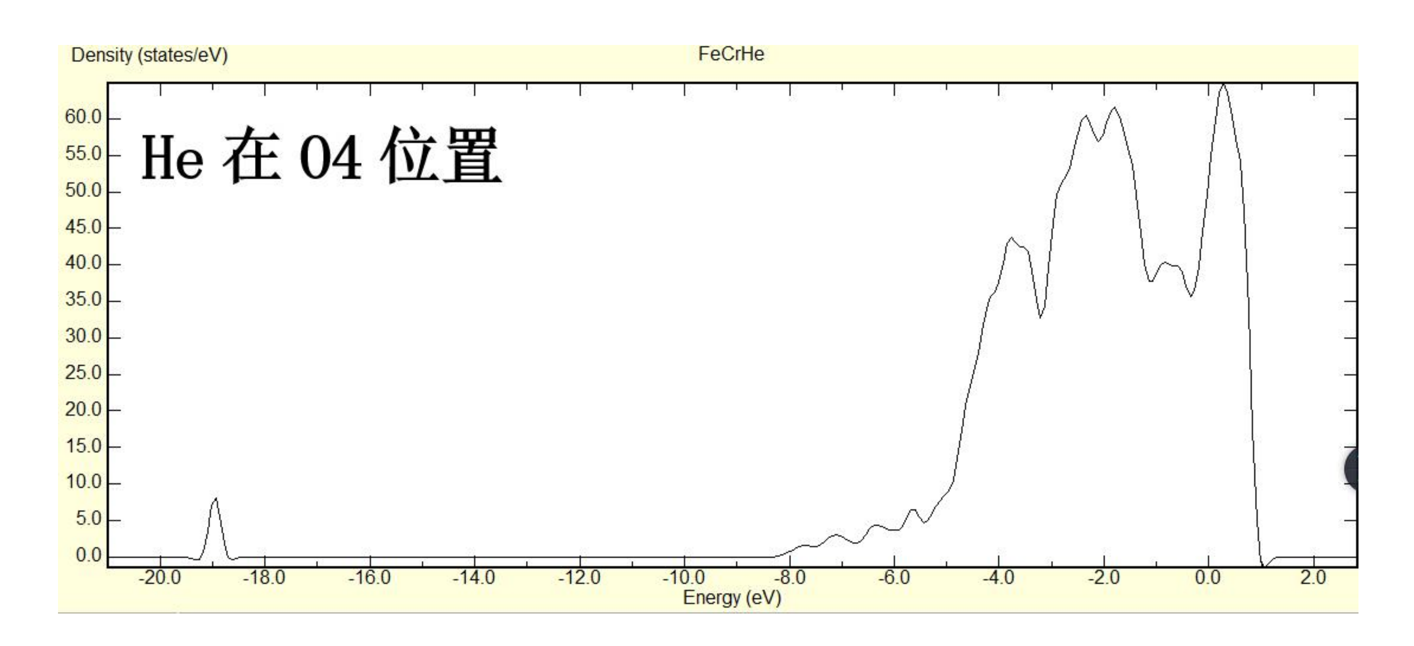


图 4 He 在 Fe-Cr 合金界面不同八面体间隙位 O1，O2，O3，O4 的电子态密度图，横坐标表示能量区间，纵坐标表示电子态密度

（O3 中红绿蓝三条曲线分别表示 Fe、Cr、He 原子的分波电子态密度）

Fig. 4 Electronic Density of State Charts of He at Different Octahedral Gap Points O1, O2, O3, O4 at Fe-Cr Alloy Interface（The three curves of red, green and blue in O3 represent the fractional density of states of Fe, Cr and He atoms, respectively）

电子态密度表示单位能量范围内所允许的电子数，也就是说电子在某一能量范围的

分布情况。因为原子轨道主要是以能量的高低去划分的，所以电子态密度图能反应出电子在各个轨道的分布情况，反映出原子与原子之间的相互作用情况。

从图中可以看出，其他八面体间隙位（O1，O2，O4）在能量-20eV— -18eV 处有一个波峰，而 He 在靠近界面的 Fe 八面体间隙位（O3）时的波峰出现在能量-18eV— -16eV 之间。波峰的偏移表示 He 原子在此位置会与周围的 Cr 原子和 Fe 原子有特殊的相互作用，该峰位不只是一个原子作用的结果，而是 Fe、Cr、He 三种原子所代表的红绿蓝三条线都有波峰产生，说明 He 原子的电子轨道与 Fe 原子和 Cr 原子的电子轨道出现了杂化现象。该峰是由 Fe，Cr，He 所共同组成的杂化峰，是 Fe、Cr、He 三原子之间一种特殊的相互作用。但是相比于其他八面体间隙位来说不稳定，He 原子很容易迁移到别的八面体间隙位以及四面体间隙位。

6. 结论

第一性原理计算得出，当 He 原子进入 Fe-Cr 合金界面时，首先倾向于向远离界面位置的 Cr 四面体间隙位置处移动，当这一位置被完全占据，之后依次是其他四面体间隙位，八面体间隙位，替代位。这一结论有助于进一步研究核反应堆材料中的氦迁移行为，从而研究材料的抗辐照能力。并且，当 He 原子进入靠近 Fe-Cr 合金界面的 Fe 八面体间隙位时，会引起较大的晶格畸变，这是 He、Fe、Cr 三种原子在特定位置相互杂化影响的结果。这使得界面的原子排列发生较大改变，从而影响材料的微观缺陷结构。

参考文献

[1] Xiangyu Lian, Xingzhong Cao, Yujie Zhao et al. Evolution of Thermally-induced Microstructural Defects in the Fe-9Cr Alloy [J]. Phys. Status Solidi A (2018), 215, 1700349

[2] M. R. Gilbert, S. L. Dudarev, S. Zhang, L. W. Parcker, J. Ch. Sublet. An integrated model for materials in a fusion power plant:transmutation,gas production,and helium [J]. Nucl.Fusion. (2012),52,083019

[3] P. P Liu, Q. Zhan, Z. Y. Fu, Y. P. Wei, Y. M. Wang, F. M. Wang.S. Ohnuki, F. R. Wan. Surface and internal microstructure damage of He-ion-irradiated CLAM steel studied by cross-sectiona [J]. J. Alloys Compd. (2015) 649, 859-864.

[4] X. S. Xiong, F. Yang, X. Zou. Effect of twice quenching and tempering on the mechanical properties and microstructures of SCRAM steel for fusion application [J]. J. Nucl. Mater., 2012, 430(1-3): 114-118

[5] J. N. Yu, Q. Y. Huang, F. R. Wan. Research and development on the China low activation martensitic steel (CLAM) [J]. J. Nucl. Mater.，2007, 367-370(4): 97-101

[6] N. Baluc, D. S. Gelles, S. Jitsukawa. Status of reduced activation ferritic-martensitic steel development [J]. J. Nucl. Mater., 2007, 367-370(26): 33-41

[7] M. F. Maday, L. Pilloni. Hydrogen effects on the tensile and fatigue properties of Eurofer’97 [J]. Fusion Engineering and Design, 2005, 75: 957-961

[8] H. C. Schneoder, B. Dafferner, J. Aktaa. Embrittlement behaviour of low-activation alloys with reduced boron content after neutron irradiation [J]. J. Nucl. Mater., 2003, 321(2): 135-140

[9] A. Kohyama, A. Hishinuma, D. S. Gelles. Low-activation ferritic and martensitic steels for fusion application [J]. J. Nucl. Mater., 1996, 233-237(1): 138-147

[10] P. Olsson, C. Domain, J. Wallenius. Ab initio study of Cr interactions with point defects in bcc Fe [J]. Phys. Rev. B, 2007, 75, 014110

[11] A. Okada, N. Kawaguchi, M. L. Hamilton, K. Hamada, T. Yoshiie, I. Ishida, E. Hirota. Mechanical property change in neutron irradiated Fe-9Cr and Fe-Mn alloys, and their defect structures [J]. J. Nucl. Mater., 1994, 212-215(94): 382-387

[12] A. Okada, H. Maeda, K. Hamada, I. Ishida. Defect structure development in a pure iron and dilute iron alloys irradiated with neutrons and electrons [J]. J. Nucl. Mater., 1999, 271(271): 133-138

[13] S. S. Huang, Q. Xu, T. Yoshiie. Effects of Cr and W on defects evolution in irradiated F82H model alloys [J]. Mater. Lett., 2016, 178: 272-275

[14] S. H. Babu, G. Amarendra, R. Rajaraman, C. S. Sundar. Microstructural Characterization of Ferritic/Martensitic Steels by Positron Annihilation Spectroscopy [J]. J. Phys. Conf. Ser., 2013, 443, 012010

[15] O. A. Korchuganova, M. Thuvander, A. A. Aleev, S. V. Rogozhkin, T. Boll, T. V. Kulevoy. Microstructural evolution of Fe22%Cr model alloy under thermal ageing and ion irradiation conditions studied by atom probe tomography [J]. J. Nucl. Mater., 2016, 477(15): 172-177

[16] A. Abhishek, M. Warrier, R. Ganesh, A. Caro. Growth and structural determination of He bubbles in iron/chromium alloys using molecular dynamics simulations [J]. J. Nucl. Mater., 2016, 472: 82-88

[17] C. Heintze, F. Bergner, M. Hernandez-Mayoral, R. Kogler, G. Müller, A. Ulbricht. Irradiation hardening of Fe–9Cr-based alloys and ODS Eurofer: Effect of helium implantation and iron-ion irradiation at 300 °C including sequence effects [J]. J. Nucl. Mater., 2016, 470: 258-267

[18] T. Zhu, X Z. Cao, S. X. Jin, J. P. Wu, Y. H. Gong, E. Y. Lu, B. Y. Wang. Helium retention and thermal desorption from defects in Fe9Cr binary alloys [J]. J. Nucl. Mater., 2015, 466: 522-525

[19] K. Sato, Q. Xu, D. Hamaguchi, S. S. Huang, T. Yoshiie. Vacancy migration process in F82H and Fe-9Cr binary alloy using positron annihilation lifetime measurement [J]. Phys. Conf. Ser., 2013, 443, 012031

[20] G. Kresse, D. Joubert, Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. Phys. Rev. B. 47 (1) (1993):

558-561

[21] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Phys. Rev. B. 59 (3) (1999):1758-1775

[22] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. Phys. Rev. B. 46 (11) (1992):6671-6687

[23] H. B. Zhou, Y. L. Liu, S. Jin, Y. Zhang, G. N. Luo, G. H. Lu, Investigating behaviours of hydrogen in a tungsten grain boundary by first principles: from dissolution and diffusion to a trapping mechanism [J]. Nucl. Fusion, 50 (2010) :025016

[24] C. S. Becquart. C. Domain, Migration Energy of He in W Revisited by Ab Initio Calculations [J]. Phys. Rev. Lett. 97 (2006) :196402

第一作者信息：连相宇（1993-），男（汉族），河南林州，硕士研究生，工程师，从事模拟计算、正电子湮没、微观缺陷、放射性调查评价等工作

单位名称：安徽省核工业勘查技术总院

通信地址：安徽省芜湖市高新技术开发区漳河路 8 号核工大厦

邮编：241000

联系电话：18810901611

E-mail:312473356@qq.com